

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131116

(P 2 0 0 1 - 1 3 1 1 1 6 A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C07C 51/44		C07C 51/44	4D076
B01D 3/00		B01D 3/00	A 4H006
C07B 63/00		C07B 63/00	A
C07C 57/07		C07C 57/07	
67/54		67/54	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-317548	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月8日 (1999.11.8)	(72) 発明者	米田 幸弘 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	西村 武 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
		(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易重合性物質含有液の蒸留方法

(57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸や (メタ) アクリル酸エステルなどの易重合性物質の含有液を蒸留するにあたり、蒸留装置内部における重合を防止できる方法を提供する。

【解決手段】 出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのペーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たペーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのベーパー出口側にさらに少なくとも 1 基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たベーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させることを特徴とする、易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 2】 最も上流側のコンデンサーの凝縮率が全凝縮に対し 85% 以上である、請求項 1 に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 3】 最も上流側のコンデンサーの凝縮液に、それ以外のコンデンサーの少なくとも 1 基の凝集液を合流させる、請求項 1 または 2 に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 4】 最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が 3～50℃、最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が 0～50℃であり、且つ、少なくとも 1 基のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が出口温度よりも 1～25℃低い、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 5】 最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度に対し、最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度を 0～40℃低い温度で操作する、請求項 4 に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 6】 前記複数基のコンデンサーが縦型多管式熱交換器であり、且つ、最も上流側のコンデンサーの管側に下降流でベーパーを流す、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 7】 最も上流側以外のコンデンサーの管側に上昇流でベーパーを流す、請求項 6 に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 8】 最も上流側以外のコンデンサーの管側に下降流でベーパーを流す、請求項 6 に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 9】 前記複数基のコンデンサーの少なくとも 1 基中に、安定剤を含有する液をシャワーする、請求項 1 から 8 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 10】 前記シャワーする液が、前記複数基のコンデンサーの少なくとも 1 基の凝縮液を含有する、請求項 9 に記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 11】 最も上流側のコンデンサーの凝縮液の少なくとも一部を蒸留塔に戻す、請求項 1 から 10 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 12】 蒸留の温度範囲が 30～150℃である、請求項 1 から 11 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 13】 下流側のコンデンサーの伝熱面積が最も上流側のコンデンサーの伝熱面積に対し 1～100% で

ある、請求項 1 から 12 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

【請求項 14】 前記易重合性物質が（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリル酸エステルである、請求項 1 から 13 までのいずれかに記載の易重合性物質含有液の蒸留方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどの易重合性物質を含有する液を蒸留する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 （メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどの易重合性物質を含有する液を蒸留する工程においては、蒸留中の重合を抑制するために、減圧状態にしてできるだけ温度を下げるるとともに、重合禁止剤を添加したり、分子状酸素含有ガスを供給する方法等が採用されてきた。

【0003】 例えば、図 1 は、易重合性物質を含有する液の従来の蒸留方法を示す概略説明図であり、蒸留塔 1 とコンデンサー 2 から構成されている。蒸留塔 1 の塔頂から出た流出物は、コンデンサー 2 の管側に上昇流で供給され、冷却水 3 で凝縮された凝縮液が流出ライン 13 から得られる（一部は還流ライン 14 に導入）。また、コンデンサーにおけるベーパーは、コンデンサーガス出口ライン 15 を通じて、大気系または真空系へのラインへと導かれる。

【0004】 また、図 2 も、易重合性物質を含有する液の従来の別の蒸留方法を示す概略説明図であり、蒸留塔 1 とコンデンサー 2 から構成されているが、蒸留塔 1 の塔頂から出た流出物は、コンデンサー 2 の管側に、図 1 とは反対の下降流で供給され、冷却水 3 で凝縮された凝縮液が流出ライン 13 から得られる（一部は還流ライン 14 に導入）。また、コンデンサーにおけるベーパーは、コンデンサーガス出口ライン 15 を通じて、大気系または真空系へのラインへと導かれる。

【0005】 しかしながら、これらに代表される従来の蒸留方法では、コンデンサーから出てくるベーパーが（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどの易重合性物質を含有していることから、コンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るライン、エジェクターの出口部分や真空ポンプで重合物が生成してしまい、しばしば装置の停止が必要となるなど、安定運転ができない状況であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明が解決しようとする課題は、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルなどの易重合性物質の含有液を蒸留するにあたり、蒸留装置内部における重合を防止できる

方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、蒸留塔の出口に、複数基のコンデンサーを直列に備え、且つ、上流側のコンデンサー出口のペーパーを下流側のコンデンサーに供給すれば、上記課題を解決できることを見つけた。本発明はこのようにして完成された。

【0008】すなわち本発明に係る易重合性物質含有液の蒸留方法は、出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのペーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たペーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る易重合性物質含有液の蒸留方法は、出口側にコンデンサーを備えた蒸留塔を用いて易重合性物質含有液を蒸留する方法において、前記コンデンサーのペーパー出口側にさらに少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられ、且つ、上流側のコンデンサーから出たペーパー中に含まれる易重合性物質を下流側のコンデンサーで凝縮させることを特徴とする。

【0010】本発明において使用する易重合性物質としては、重合性のモノマーが該当し、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル、またはこれらのエステル体や誘導体が例示でき、これらにさらに高沸点物質や溶媒、易重合性物質生成時の副生物を含む混合物でもよい。好ましくは、アクリル酸、アクリル酸エステル（メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステルなど）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ターシャリーブチルエステル、シクロヘキシルエステルなど）、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートである。

【0011】本発明において使用するコンデンサーの合計数は、2基以上であれば多いほど安定運転の上で効果が高いものであるが、基数をあまり多くすると装置や配管が複雑になり設備投資も増えることになるので、好ましくない。2基以上4基以下が経済的に成り立つ水準であり、2基でも十分効果がある。1基であればコンデンサー出口配管以降の配管、付属物での重合や真空装置やブローヤでの重合が発生し安定運転ができない場合が多く、好ましくない。2基以上であれば長期間に渡って安定運転が可能になる。

【0012】それぞれのコンデンサーをつなぐ配管は短

いほど重合防止効果があり好ましい。また、凝縮液やミスト等がすみやかに流れるように、1°以上の傾斜をつけるのが好ましい。本発明において使用するコンデンサーは、最も上流側のコンデンサーは、1基でもよいし、あるいは、複数基が並列に備えられたものでもよい。そして、この最も上流側のコンデンサーに、さらに、少なくとも1基のコンデンサーが直列に備えられていることが、本発明の特徴である。

【0013】本発明では、直列に配した複数基のコンデンサーにおいて、上流側のコンデンサーの出口流体の液部分とペーパー部分のうちのペーパー部分を下流側のコンデンサーに供給する。ペーパー部分の供給については、ペーパーに飛沫同伴が含まれていてもいなくても本発明を限定するものではない。本発明においては、最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が3～50℃であることが好ましく、最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が0～50℃であることが好ましく、且つ、少なくとも1基のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が出口温度よりも1～25℃低いことが好ましい。

【0014】最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が50℃より高い場合はコンデンサーの伝熱面積が大きくなり不経済になるとともに、プロセス側の温度上昇で重合し易くなるので好ましくない。3℃未満の場合は運転操作可能であるが、冷凍機などを用いて冷却する必要があるがその負荷が大きくなり経済的でない場合が多く好ましくない。

【0015】最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が50℃より高い場合はコンデンサーガス出口において未凝縮のペーパーが多くなり、コンデンサーのガス出口配管において重合が起こる可能性があり、また、未凝縮のペーパーを減らすためにはコンデンサーのサイズが極端に大きくなるため、好ましくない。温度が低いほうが本発明の効果が高いものであるが、あまり低すぎると不経済である。0℃未満の場合は特にプロセス流体に微量でも水が含まれる場合は凍結によるトラブルがおこるので好ましくない。プロセス流体に凍結する成分が含まれる場合はとくに冷却媒体の温度を低くなりすぎないように配慮するのが好ましい。

【0016】複数直列のコンデンサーのうちの、少なくとも1基のコンデンサーの冷却媒体の入口温度と出口温度の差が1℃未満の場合は、冷却媒体の流量が必要以上に多くなるので好ましくない。25℃を超える場合は冷却媒体の流量は少なくても済み、配管などがコンパクトになるので都合がよいが、コンデンサー内の冷却媒体の流れが一部淀みなどの不均一な部分ができやすく、その部分での温度が局部的に上昇し、易重合性物質が重合しやすくなり、伝熱管の一部に重合物が閉塞してコンデンサーの実質、有効に働く伝熱面積が減少したり、運転上支障がでる場合があるので、好ましくない。特に、最も上

流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度が出口温度よりも 1~2℃ 低いことが好ましい。

【0017】本発明における前記冷却媒体については、液体状であれば特に限定するものではなく、使用する温度域に応じて選ばれるものである。凝縮熱回収のために製造プロセスで用いる液で冷却しても良い。有機物で冷却してもよいが、冷却媒体として冷却効果が高く容易に入手できる点で、好ましくは水溶液もしくは水である。水溶液としては不凍液としてのブライン（塩化カルシウムなどの水溶液）、エチレングリコール水溶液などが挙げられる。水としてはイオン交換水、逆浸透膜透過水、工業用水、海水などが挙げられる。水溶液または水については、必要に応じて殺菌剤、防錆剤、スケール防止剤、などの薬剤処理を施したものでよい。通常、コンデンサーの冷却に用いたあとの温度の上昇した冷却媒体である水溶液や水は、冷水塔や冷凍機を用いてコンデンサーの冷却に必要な温度に戻る。

【0018】最も上流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度と最も下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度は、同じであっても本発明の効果は得られるものであるが、下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度を、最も上流側の冷却媒体の入口温度よりも低くするのが効果的である。下流側のコンデンサーの冷却媒体の入口温度を最も上流側の冷却媒体の入口温度よりも高くすると、下流側のコンデンサーガス出口において未凝縮分が多くなり、重合防止効果が低減するので好ましくない。下流側のコンデンサーの冷却媒体の温度は低い方が好ましいが、40℃以上の差をつけるのは現実的でない。

【0019】なお、下流側のコンデンサーの出口からの冷却媒体を、最も上流側のコンデンサーの入口に戻して流し、冷却媒体を有効活用するのも効果的である。また、最も上流側のコンデンサーの冷却媒体に冷水塔で冷却された冷却水を使い、下流側のコンデンサー冷却媒体に冷凍機を用いて冷却した不凍液や水を使うのも効果的である。この場合は、コンデンサーガス出口から排気、真空系へのラインについての重合防止の効果が高いばかりでなく、全凝縮分全てを冷凍機に負荷をかけるよりも冷凍機の負荷を劇的に削減する効果があり、経済的にも好ましい。例えば、最も上流側のコンデンサーに、冷水塔で冷却された冷却水を使用し、ほぼ全凝縮分相当の負荷をかけ、下流側のコンデンサーに冷凍機で冷却された冷却水を使用した場合は、冷凍機の負荷がわずかなものであるにもかかわらず、効率よくベーパーを全凝縮させることができるとともに、高い重合防止効果が得られる。

【0020】本発明においては、最も上流側のコンデンサーの凝縮量は多ければ多いほど好ましく、最も上流側のコンデンサーの凝縮率が全凝縮に対し 85% 以上であることが好ましく、より好ましくは 90% 以上、さらに好ましくは 96% 以上であり、全凝縮が最も好ましい。

また、運転上、意図して凝縮量を少なくするような、冷却媒体の温度や流量の操作は特に必要としない。できるだけ冷却できるように冷却媒体の温度や流量を設定すればよい。

【0021】複数のコンデンサーのトータルの凝縮率は、全凝縮が理想であるが、現実的な凝縮率として、96% 以上が好ましく、さらに好ましくは 99% 以上、最も好ましくは 99.9% 以上である。本発明におけるコンデンサーからの凝縮液の流し方については、各コンデンサーから独立して流してもよく、また、各コンデンサーからの凝縮液を同じところに集めてもよい。しかしながら、特に（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルを含有する液については、重合性が大いなので、下流側のコンデンサーの凝縮液を上流側のコンデンサーの凝縮液に合流させ、同じところに集めるのが好ましい。これは、蒸留塔から安定剤を含有する液が飛沫同伴されることにより、最も上流側のコンデンサーの凝縮液中には当該安定剤が多く含まれ、従って、下流側のコンデンサーの凝縮液をできるだけすみやかにこの最も上流側のコンデンサーの凝縮液に合流させることにより、下流側のコンデンサーの凝縮液ラインでの重合を防止できるからである。特に、最も上流側のコンデンサーの凝縮液に、それ以外のコンデンサーの少なくとも 1 基の凝縮液を合流させる形態がより好ましい。合流させて得られた凝縮液は、後述のように、安定剤とともにコンデンサーやベーパーラインにシャワーすることができる。

【0022】また、本発明においては、最も上流側のコンデンサーの凝縮液の少なくとも一部を蒸留塔に戻すことが好ましい形態である。当該凝縮液の少なくとも一部を蒸留塔に戻すことにより、コンデンサーの凝縮液に含まれる安定剤を再び蒸留塔に戻すことができ、塔本体およびコンデンサー自体に安定剤が循環使用できるので好ましい。

【0023】コンデンサーで凝縮した液は、槽に入れてもよい。それぞれのコンデンサーの凝縮液を別々のラインで同じ槽に入れてもよいが、好ましくは、それぞれのコンデンサーの凝縮液をラインで集めてから槽に入れるのがよい。これは、蒸留塔から安定剤を含有する液が飛沫同伴されることにより、最も上流側のコンデンサーの凝縮液中には当該安定剤が多く含まれ、従って、それぞれのコンデンサーの凝縮液をラインで集めて合流させることにより、下流側のコンデンサーの凝縮液ラインでの重合を防止できるからである。また、最も上流側のコンデンサーの下部チャンネルに液だまり部分をつくり、そこに下流側のコンデンサーの凝縮液を導入してもよい。さらに、例えば、液だまり部分の液面を自動で検知し、一定になるようにポンプを用いて液を抜き出し、一部は塔への還流、一部は留出液、一部はコンデンサーのシャワー用としてもよい。この場合、通常は、留出液流量を操作して、液だまりの液面が一定になるように送液す

る。それぞれの凝縮液を同じところに集めると、このように配管が単純になり、機器が少なく、単純なシステムになり、重合防止剤の管理やシステムの経済性を考えると好ましい。

【0024】本発明におけるコンデンサの形式は特に限定するものではないが、横型多管式熱交換器、縦型多管式熱交換器、凝縮液の強制循環により液冷却器で除熱した液を気相中に直接シャワーするバロメトリックコンデンサーなどが挙げられる。しかしながら、横型多管式熱交換器は胴側の管外で凝縮させることが多く、重合によるトラブルが生じた場合の洗浄が困難であり、また、安定運転のためには、重合防止の安定剤を均一に供給し、かつ十分に液の温度を低くサブクールするなどの対応が必要である。したがって、縦型多管式熱交換器、バロメトリックコンデンサーが好ましく、縦型多管式熱交換器が特に好ましい。バロメトリックコンデンサーの場合は装置サイズが大きくなるが重合防止の点では好ましい。この場合の液冷却器は特に限定するものではないが、多管式熱交換器、スパイラル型、プレート型などがあげられる。

【0025】本発明において、コンデンサーが縦型多管式熱交換器である場合、ペーパーの流し方は胴側に流しても管側に流してもよいが、胴側にペーパーを流すと重合のトラブル発生時の洗浄が困難であり、また安定剤を含有する液をシャワーで投入する際に管外の液膜の形成が不均一で、凝縮液の安定剤濃度が不十分な部分が生じ、重合によるトラブルが発生しやすい。一方、ペーパーを管側に流すと重合のトラブル発生時の洗浄が容易であり、また安定剤を含有する液をシャワーで投入する際の液膜の形成を均一にしやすく、最も上流側のコンデンサーにおいても凝縮液に対し安定剤が均一に働いて重合しにくいので、安定運転の上で好ましい。

【0026】本発明において、最も上流側のコンデンサーが縦型多管式熱交換器である場合に、ペーパーの流し方は、管側に上昇流でも下降流で流しても操作は可能であるが、上昇流でペーパーを流すと、凝縮液および/または安定剤を含有するシャワー液などが下降流であるために、ペーパーの負荷が大きい場合にはフラiddingが起きることがあり、好ましくない。また、フラiddingしない操作条件でも、部分的に小さな重合が生じた時に流路が狭くなり、フラiddingを起こして運転できなくなることがあるので好ましくない。また、上昇流で流すと、管の下部で大部分が凝縮するので、液が十分冷却されずに、凝縮液の温度が高くなるが、下降流では液が十分冷却されるので、重合防止の点で好ましい。よって、ペーパーを下降流で流すことが、運転操作範囲を広くとれ、且つ、まれに小さな重合物が生じた場合でも長期間安定に運転できるので好ましい。また、コンデンサー内およびコンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのライン等での重合を防止する上でも好ま

しい。

【0027】本発明においては、上述のように、最も上流側のコンデンサーの管側に下降流でペーパーを流すことが好ましいが、最も上流側以外のコンデンサーについては、管側に、上昇流あるいは下降流でペーパーを流すことが好ましい。さらに、最も上流側と同様に、管側に下降流でペーパーを流す方法が、凝縮液の温度をより低くできるので、より好ましい。

【0028】本発明においては、安定剤を含有する液を、好ましくは、複数基のコンデンサーの少なくとも1基中に、より好ましくは、下流側のコンデンサー中にシャワーにより供給する。このシャワーにより、コンデンサーおよびラインの重合防止に非常に効果がある。安定剤を含有する液は、コンデンサの凝縮液と安定剤を混合した液でもよいし、別のプロセス流体と安定剤を混合した液でもよいが、好ましくは、前者であり、特に、前述の、下流側のコンデンサーの凝縮液を上流側のコンデンサーの凝縮液に合流させ、同じところに集めた凝縮液と安定剤を混合した液が好ましい。コンデンサーへのシャワーがない場合、コンデンサーにおいて新たに凝縮する凝縮液に安定剤を含まないことになり、重合が起こってしまうので好ましくない。

【0029】それぞれのコンデンサー凝縮液をそれぞれ別々に流す場合は、それぞれのコンデンサー凝縮液に対して別々に凝縮液の槽または液だまりを持つことになり、重合防止のためにそれぞれの凝縮液をそれぞれのコンデンサーにシャワーさせることになる。この場合は、シャワーのポンプを共有できないばかりでなく、安定剤を溶解させる溶媒もそれぞれの凝縮液を用いることになり、安定剤の薬剤タンクもそれぞれに必要なになるので、システムが複雑になり、管理上も経済的にも好ましくない。

【0030】ペーパーの組成は下流側のコンデンサーほど軽沸成分が多くなる。軽沸成分にも重合性の高い不純物が含まれていることがあり、この不純物がコンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るラインエジェクターの出口部分や、真空ポンプで、重合物ができる原因の一つでもある。したがって、それぞれのコンデンサー凝縮液をそれぞれのコンデンサーにシャワーさせた場合は、下流側のコンデンサーにおいては軽沸重合性物質を多く含んだ液をシャワーさせることになり、温度をいくら下げても、ペーパー中に含まれる軽沸成分としての易重合性物質を取り除くことは困難であり、コンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るラインエジェクターの出口部分や、真空ポンプで、重合物ができやすくなり、好ましくない。

【0031】一方、下流側のコンデンサーの凝縮液を上流側のコンデンサーの凝縮液のラインに合流させ、凝縮

液を同じところに集めて、共通の液をそれぞれのコンデンサーにシャワーさせると、軽沸重合性物質の濃度が低い液をシャワーさせることになり、効率よくペーパー中に含まれる軽沸成分としての易重合性物質を取り除くことができ、コンデンサーからエジェクターや真空ポンプに至るまでのラインや、コンデンサーから大気や除害設備に至るラインエジェクターの出口部分や、真空ポンプで、重合物ができにくいので好ましい。

【0032】本発明で用いる蒸留塔としては、単蒸留でもよいし、充填塔や泡鐘塔、多孔板塔などの精留塔が挙げられ、特に複数のシートのトレイを有する蒸留塔、あるいは、充填物を有する蒸留塔が好ましい。純度の確保、重合物の除去と防止という観点からすると、多段の多孔板塔が望ましい。蒸留塔においては、リボイラーが用いられ、その形式については特に限定されるものではないが、多管式熱交換器においては、縦型多管式サーモサイホンリボイラー、縦型多管式液膜流下式多管式リボイラー、強制循環型リボイラーなどが挙げられる。重合防止の観点から、伝熱面に気相のない強制循環型リボイラーが好ましく、また、縦型多管式サーモサイホンリボイラーも重合防止に優れている。

【0033】本発明における蒸留の温度範囲については蒸留操作が可能であれば限定されず、易重合性物質の重合の性質にも依存するが、好ましくは、30～150℃の範囲である。蒸留の温度に対し、特に塔頂の温度に対し、コンデンサーの液およびガスの温度は低くする必要がある。蒸留の塔頂の温度が30℃未満の場合はコンデンサーガス出口においての未凝縮のペーパーが多くなり、コンデンサーのガス出口配管においての重合の可能性が考えられ、また、未凝縮のペーパーを減らすためにはコンデンサーのサイズが極端に大きくなり好ましくない。蒸留の温度が150℃より高い場合は、易重合性物質が蒸留塔内またはコンデンサーにおいて重合する頻度が多くなるので好ましくない。

【0034】なお、上記にいう蒸留の温度範囲とは、蒸留塔内部のボトムの液温度、蒸留塔内部の塔頂の温度、段塔や充填塔の場合は蒸留塔内部の中断の温度についても含めた温度範囲をいう。本発明における蒸留の圧力範囲については特に限定するものではないが、蒸留操作温度に依存し、蒸留する物質の混合物のその温度における蒸気圧で操作することになる。実際の運転においては、圧力を一定になるように制御し、温度が30～150℃の間になるように制御する。本発明において圧力は、加圧でもよく常圧近傍でもよく、また減圧でも良い。特に、減圧の場合はブロワー、ルーツ型真空ポンプ、ナッシュポンプ、エジェクターなどの真空装置を用いた場合に、本発明の方法を用いれば、真空装置における重合防止にも効果がある。

【0035】本発明においては、下流側のコンデンサーの伝熱面積が最も上流側のコンデンサーの伝熱面積に

し1～100%であることが好ましい。下流側のコンデンサーの伝熱面積が最も上流側のコンデンサーの伝熱面積に対し1%未満では、本発明の効果が十分ではない。また100%を超えると、本発明の効果が得られるものの、最も上流側のコンデンサーよりも大きくするのは下流側のコンデンサーを過剰に大きくすることになり、設備投資が増大するので好ましくない。好ましくは1～100%であり、さらに好ましくは3～50%である。

【0036】なお、コンデンサー入口のペーパーラインでは、重合防止のために、トレスやジャケット配管で加熱することで重合の要因となるペーパーの凝縮を防ぐ方法や、トレスやジャケット配管で充分冷却し凝縮物の液膜を保持することにより重合を防止する方法や、安定剤を含有する液をシャワーして重合防止する方法などを適用してもよい。この場合の安定剤含有液はコンデンサーの凝縮液とともに回収される。

【0037】本発明においては、コンデンサー入口のペーパーラインにおいて安定剤含有液をシャワーしてしなくても特に限定しない。コンデンサーガス出口における未凝縮のペーパーが劇的に減るので、特にシャワーしなくとも重合防止の効果があるが、シャワーすればさらに重合防止効果が増す。本発明と併用して、コンデンサーガス出口から排気、真空系へのラインについては、ジャケット配管やトレスなどで、加熱して凝縮を防ぐことで重合防止しても良いし、冷却することで重合防止しても良い。また、重合防止剤とともに、分子状酸素含有ガスを蒸留塔に投入することにより重合防止することを併用してもよい。この分子状酸素含有ガスを蒸留塔に投入する場合、当該ガスに含まれる酸素の重量基準流量が、全凝縮液量の重量基準流量に対し、または、最も上流側のコンデンサーの入口のペーパーの重量基準の流量に対し、2%以下の量になるような流量を投入することが好ましい。2%より大きいと、コンデンサーより後のペーパーラインにおける重合の問題が起りやすいため、好ましくない。分子状酸素含有ガスがなくても本発明の効果は見られるが、この場合は蒸留塔やリボイラー部分での重合が起りやすくなるので、好ましくない場合がある。また、分子状酸素含有ガスの投入位置は特に限定されないが、リボイラー入口部分の液中や塔底の液中に投入するのが好ましい。従来、このような対策だけでは重合のトラブルがあった場合も、本発明を用いれば安定に運転ができるものである。本発明と従来の方法を併用すると、さらに効果的となる場合もある。

【0038】以上述べたように、本発明の目的は易重合性物質の蒸留における重合を防止することにあるが、副次的な効果として、蒸留の全縮操作を効率的に行うことができ、目的製品の回収率を向上させることにもなる。従来の技術においては、コンデンサー1段だけで伝熱面積を上げて易重合性物質を全縮させようとしても、全縮が不十分であるばかりでなく、重合の問題も生じる。本

発明の方法を用いると、蒸留操作における重合防止が可能となるばかりでなく、ほぼ完全な全縮操作が可能になり、目的製品や原料等の回収率が上がる。

【0039】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】図3に示すように、蒸留塔とリボイラと縦型多管式の第1コンデンサーと縦型多管式の第2コンデンサーと蒸気エジェクターからなる蒸留装置を用いて、アクリル酸を含有した液を蒸留塔に供給し、重合防止の酸素含有ガスを蒸留塔底部に投入し、塔頂圧力47hPaで運転を行い、アクリル酸を塔頂から留出させて連続的に精製を行った。運転の温度は蒸留塔ボトムで95℃であった。コンデンスした液に重合防止剤を添加し、第1コンデンサーと第2コンデンサーの管側上部にそれぞれシャワーし、循環させた。第2コンデンサーの伝熱面積は第1コンデンサーの伝熱面積の45%であり、第2コンデンサーにペーパーを上昇流で流した。第2コンデンサーの冷却水入口温度が23℃、出口温度は25℃であった。第2コンデンサー冷却水出口液体と冷却水を混合し、第1コンデンサーの冷却水入口に供給した。第1コンデンサーの冷却水入口温度が24℃、出口温度は36℃であった。その結果60日間問題なく運転できた。停止して点検してみると、第1コンデンサーと第2コンデンサーの配管にも、第2コンデンサーにも、重合体の付着は見られず、また、第2コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管にも極少量の重合物の付着しか見られなかった。

【実施例2】図4に示すように、蒸留塔とリボイラと縦型多管式の第1コンデンサーと縦型多管式の第2コンデンサーと蒸気エジェクターからなる蒸留装置を用いて、メチルメタクリレート含有液を蒸留塔に供給し、塔頂圧力160hPaで運転を行い、メチルメタクリレートを塔頂から留出させて連続的に精製を行った。運転の温度は蒸留塔ボトムで50℃であった。コンデンスした液に重合防止剤を添加し、第1コンデンサーと第2コンデンサーの管側上部にそれぞれシャワーし、循環させた。第2コンデンサーの伝熱面積は第1コンデンサーの伝熱面積の5%であり、第2コンデンサーにペーパーを下降流で流した。第1コンデンサーの冷却水入口温度が30℃、出口温度は45℃であった。第2コンデンサーの冷却水入口温度が2℃、出口温度は4℃であった。その結果90日間問題なく運転できた。停止して点検してみると、第1コンデンサーと第2コンデンサーの配管にも、第2コンデンサーにも、第2コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管にも重合物の付着は見られなかった。

【実施例3】図5に示すように、蒸留塔とリボイラとバロメトリックコンデンサー形式の第1コンデンサーと縦型多管式の第2コンデンサーと蒸気エジェクターからな

る蒸留装置を用いて、メタクリル酸ヒドロキシエチルを含有した液を蒸留塔に供給し、塔頂圧力2.7hPaで運転を行い、メタクリル酸ヒドロキシエチルを塔頂から留出させて連続的に精製を行った。運転の温度は蒸留塔ボトムで95℃であった。バロメトリックコンデンサー内には重合防止剤を添加した留出液をシャワーにより循環させた。第2コンデンサーの伝熱面積は第1コンデンサーであるバロメトリックコンデンサーにおける液冷却器の伝熱面積の約5割であり、第2コンデンサーにペーパーを上昇流で流した。第1コンデンサーの冷却水入口温度が30℃、出口温度は37℃であった。第2コンデンサーの冷却水入口温度が7℃、出口温度は10℃であった。その結果30日間問題なく運転できた。停止して点検してみると、第1コンデンサーと第2コンデンサーの配管にも、第2コンデンサーにも、重合体の付着は見られず、また、第2コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管にも極少量の重合物の付着しか見られなかった。

【比較例1】第1コンデンサーと蒸気エジェクターの間に、第2コンデンサーを配置しなかった以外は実施例1と同様にして、連続的に精製を行った。このとき、第1コンデンサーの冷却水入口温度が22℃、出口温度は33℃であった。その結果、30日目に塔頂圧力47hPaを維持できなくなり、圧力が上昇し始めた。停止後、点検したところ、第1コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管で重合物による付着がみられた。

【比較例2】第1コンデンサーと蒸気エジェクターの間に、第2コンデンサーを配置しなかった以外は実施例2と同様にして、連続的に精製を行った。その結果、50日目に塔頂圧力160hPaを維持できなくなり、圧力が上昇し始めた。停止後、点検したところ、第1コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管で重合物による付着がみられた。

【比較例3】第1コンデンサーと蒸気エジェクターの間に、第2コンデンサーを配置しなかった以外は実施例3と同様にして、連続的に精製を行った。その結果、20日目に塔頂圧力2.7hPaを維持できなくなり、圧力が上昇し始めた。停止後、点検したところ、第1コンデンサーとエジェクターをつなぐ配管で重合物による付着がみられた。

【0040】

【発明の効果】本発明の方法によれば、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸エステルなどの易重合性物質の含有液を蒸留するにあたり、蒸留装置内部における重合を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の方法を示す概略説明図の一つである。

【図2】従来の方法を示す概略説明図の一つである。

【図3】本発明の実施例における態様を示す概略説明図の一つである。

【図4】本発明の実施例における態様を示す概略説明図

の一つである。

【図 5】 本発明の実施例における態様を示す概略説明図

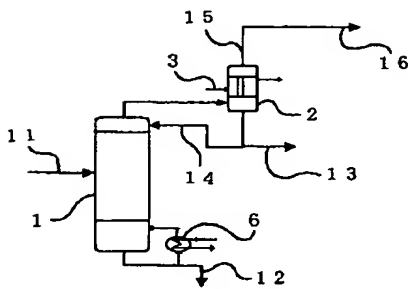
の一つである。

【符号の説明】

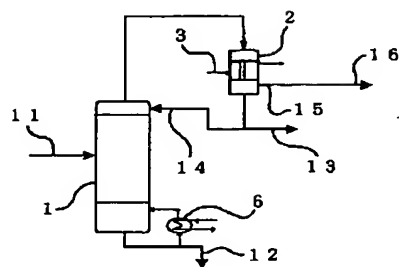
- 1 蒸留塔
- 2 第 1 コンデンサー
- 3 第 1 冷却水
- 4 第 2 コンデンサー
- 5 第 2 冷却水

- 6 リボイラー
- 11 供給ライン
- 12 缶出ライン
- 13 流出ライン
- 14 還流ライン
- 15 第 1 コンデンサガス出口ライン
- 16 大気系、または真空系（エジェクターなど）へのライン
- 17 第 2 コンデンサー凝縮液ライン

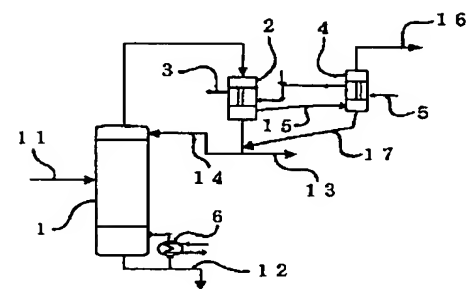
【図 1】



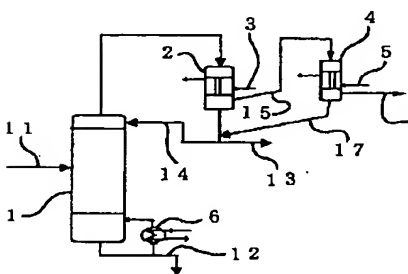
【図 2】



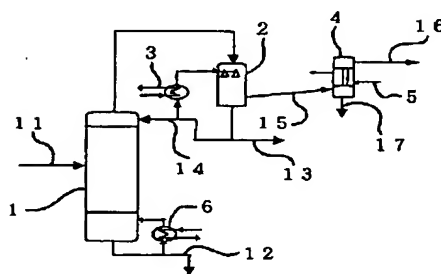
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
69/54

識別記号

F I

69/54

テーマコード (参考)

Z

(72) 発明者 新谷 恭宏  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 松本 初  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

F ターム (参考) 4D076 AA07 AA16 AA22 BB03 BC02  
CB03 DA04 EA03Z EA06Z  
EA08Z EA11Z EA12Z FA12  
GA03 JA02  
4H006 AA02 AD11 BC51 BD43 BD53  
BD60 BD80 BD84 BN10 BS10